

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

#4

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 27/26, 31/24	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/37174 (43) Date de publication internationale: 29 juin 2000 (29.06.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/03232 (22) Date de dépôt international: 21 décembre 1999 (21.12.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/16469 22 décembre 1998 (22.12.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BURATTIN, Paolo [IT/FR]; 29, place Bellecour, F-69002 Lyon (FR). COQUERET, Pierre [FR/FR]; 22 C, avenue du Chater, F-69340 Francheville (FR). HUSER, Marc [FR/FR]; 65, rue Anatole France, F-69100 Villeurbanne (FR). (74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, B.P. 62, F-69192 Saint-Fons (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Priority document</i>
(54) Title: METHOD FOR MAKING A HYDROCYANATION CATALYST (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROCYANATION (57) Abstract <p>The invention concerns a method for making a catalyst for hydrocyanation of an ethylenically unsaturated organic compound. More particularly it concerns a method for making a hydrocyanation catalyst comprising in particular nickel and a water-soluble phosphine. The method for making a catalyst for hydrocyanation of an organic compound consisting of an aqueous solution of at least a water-soluble phosphine and nickel, consists in: contacting an aqueous solution of a water-soluble phosphine and a nickel hydroxide; adding in the medium hydrogen cyanide or a compound generating hydrogen cyanide and in maintaining the medium under agitation until the nickel is dissolved; then in subjecting the medium to reduction to transform at least partly the dissolved nickel with an oxidation number of zero. The catalyst is useful in organic reactions catalysed by a two-phase system, such as hydrocyanation of unsaturated organic compounds.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation d'un composé organique à insaturation éthylénique. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation comprenant notamment du nickel et une phosphine hydrosoluble. Ainsi, le procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrocyanation d'un composé organique consistant en une solution aqueuse d'au moins une phosphine hydrosoluble et de nickel, consiste à mettre en contact une solution aqueuse d'une phosphine hydrosoluble et un hydroxyde de nickel, à ajouter dans le milieu du cyanure d'hydrogène ou un composé générateur de cyanure d'hydrogène, et à maintenir le milieu sous agitation jusqu'à dissolution du nickel, puis à soumettre le milieu à une réduction pour transformer au moins partiellement le nickel dissous à un état d'oxydation 0. Le catalyseur est utile dans les réactions organiques catalysées par un système biphasique, comme l'hydrocyanation des composés insaturés.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

PROCEDE DE FABRICATION D'UN CATALYSEUR D'HYDROCYANATION

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation d'un composé organique à insaturation éthylénique.

5 Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation comprenant notamment du nickel et une phosphine hydrosoluble.

La réaction d'hydrocyanation notamment de composés organiques comprenant au moins une insaturation éthylénique est une réaction industrielle importante permettant la fabrication de nombreux composés. Ainsi, cette réaction est mise en oeuvre pour la
10 synthèse d'intermédiaires organiques tels que le pentène-3 nitrile utilisé pour la fabrication de monomères tels que l'aminocapronitrile ou l'hexaméthylènediamine.

Cette réaction est notamment décrite dans les brevets français n° 1 599 761, n° 2 338 253, les brevets US 3 655 723, US 3 850 973, US 3 925 445 ou US 3 686 264.

Cette réaction est généralement mise en oeuvre en présence d'un catalyseur
15 comprenant un métal de transition. De tels catalyseurs sont décrits dans les brevets ci-dessus.

Ainsi, dans le brevet français n° 2 338 253, il est notamment décrit un catalyseur à base de nickel qui est formé par une solution aqueuse d'une phosphine hydrosoluble comprenant du nickel.

20 Ce catalyseur est obtenu par addition dans une solution aqueuse de phosphine, d'un composé du nickel soluble ou non dans l'eau. La quantité de nickel dans la phase aqueuse correspond alors à celle de nickel extraite ou complexée par le composé phosphine hydrosoluble. Toutefois, dans un mode de réalisation préféré, il est avantageux d'utiliser un composé de nickel soluble dans le milieu phosphine/eau.

25 Ainsi, le brevet français n° 2 338 253 précise que le composé de cyanure de nickel non soluble dans l'eau mais soluble dans la solution aqueuse de phosphine est un composé préféré pour la fabrication d'un tel catalyseur. D'autres composés, tels que sels ou complexes organiques du nickel peuvent être avantageusement utilisés pour fabriquer le catalyseur.

30 Ces différents modes de préparation d'un catalyseur d'hydrocyanation présente comme inconvénient majeur d'utiliser un composé du nickel qui peut être soit très difficile à fabriquer avec un degré de pureté suffisant soit d'un coût et d'une disponibilité affectant l'économie de l'exploitation industrielle de la réaction d'hydrocyanation.

L'invention a pour objectif de remédier à ces inconvénients en proposant un
35 nouveau procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation utilisant comme produits de départ des composés de nickel accessibles et pouvant être de grande pureté.

A cet effet, l'invention propose un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrocyanation d'un composé organique consistant en une solution aqueuse d'au moins une phosphine hydrosoluble et de nickel, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact une solution aqueuse d'une phosphine hydrosoluble et un hydroxyde de nickel, à ajouter dans le milieu du cyanure d'hydrogène ou un composé générateur de cyanure d'hydrogène, et à maintenir le milieu sous agitation jusqu'à dissolution du nickel, puis à soumettre le milieu à une réduction pour transformer au moins partiellement le nickel dissous à un état d'oxydation 0.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention le milieu, après addition du cyanure d'hydrogène, est maintenu sous agitation à une température inférieure à 100°C préférentiellement comprise entre 20°C et 80°C.

La quantité de cyanure d'hydrogène ajoutée est au moins égale à la quantité stoechiométrique pour transformer l'hydroxyde de nickel en cyanure de nickel.

Avantageusement, la quantité de cyanure d'hydrogène ajoutée sera de 30 % à 200 % supérieure à la quantité stoechiométrique.

Après dissolution au moins partielle de l'hydroxyde de nickel, la solution aqueuse est soumise à une étape de réduction du nickel de degré d'oxydation supérieur à zéro pour obtenir du nickel à l'état d'oxydation zéro.

Cette réaction de réduction est avantageusement réalisée après addition dans le milieu d'une faible quantité de nickel à l'état d'oxydation zéro. Cette addition peut être réalisée par l'ajout d'une faible quantité de catalyseur contenant du nickel à l'état d'oxydation zéro.

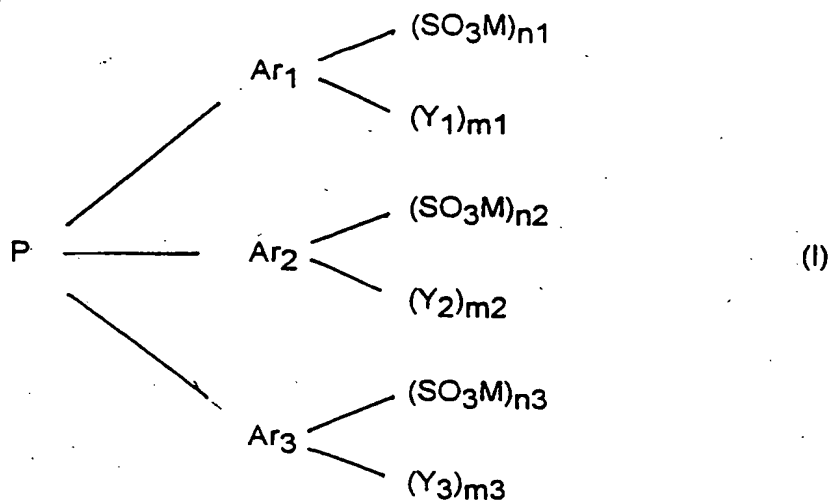
L'étape de régénération du catalyseur, ou en d'autres termes la réduction du nickel à l'état d'oxydation 0 peut être réalisée par plusieurs procédés tels qu'une réduction par de l'hydrogène gazeux, une réduction électrochimique ou addition d'un agent réducteur organique ou minéral. Les procédés de réduction sont connus et décrits notamment dans les brevets WO 97/24184, EP 0 715 890 et FR 1 599 761.

La quantité de composé du nickel utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par litre de solution réactionnelle entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel.

La quantité de phosphine hydrosoluble utilisée pour préparer la solution réactionnelle est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de nickel soit de 0,5 à 2000 et de préférence de 2 à 300.

Comme composés phosphines hydrosolubles convenables, on peut citer les composés décrits dans le brevet 2 338 253 ou dans les demandes de brevet WO 97/12857 et EP 0 650 959. Cette énumération n'a aucun caractère limitatif.

Ainsi des phosphines convenables pour l'invention répondent à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- 15
- * Ar₁, Ar₂ et Ar₃, identiques ou différents, représentent des groupements aryles
 - * Y₁, Y₂ et Y₃, identiques ou différents, représentent
 - . un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - . un radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - . un atome d'halogène,
 - . un radical CN,
 - . un radical NO₂
 - . un radical OH,
 - . un radical NR₁R₂, dans la formule duquel R₁ et R₂, identiques ou

20

 - . différents, représentent un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

25

 - * M est un reste cationique minéral ou organique choisi, de manière à ce que le composé de formule (I) soit soluble dans l'eau, dans le groupe comprenant :
 - . H⁺,
 - . les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux,
 - . N(R₃R₄R₅R₆)⁺ avec R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentant un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'hydrogène,
 - . les autres cations dérivés des métaux dont les sels de l'acide

30

 - . benzènesulfonique sont solubles dans l'eau,

35

 - * m₁, m₂ et m₃ sont des nombres entiers, identiques ou différents, de 0 à 5,
 - * n₁, n₂ et n₃ sont des nombres entiers, identiques ou différents, de 0 à 3, l'un d'entre eux au moins étant égal ou supérieur à 1.

Comme exemples de métaux dont les sels de l'acide benzènesulfonique sont solubles dans l'eau, on peut citer le plomb, le zinc et l'étain.

Par l'expression soluble dans l'eau, on entend de manière générale dans le présent texte un composé soluble à au moins 0,01 g par litre d'eau.

5 Parmi les phosphines de formule (I), on préfère celles pour lesquelles :

- Ar₁, Ar₂ et Ar₃ sont des groupements phényle,
- Y₁, Y₂ et Y₃ représentent des groupements choisis parmi
 - . les radicaux alkyle ayant de 1 à 2 atomes de carbone,
 - . les radicaux alkoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone,
- 10 - M représente un cation choisi parmi le groupe comprenant
 - . H⁺
 - . les cations dérivés de Na, K, Ca, Ba
 - . NH₄⁺
 - . les cations tétraméthylammonium, tétraéthylammonium,
 - 15 tétrapropylammonium, tétrabutylammonium

- m₁, m₂ et m₃ sont des nombres entiers de 0 à 3

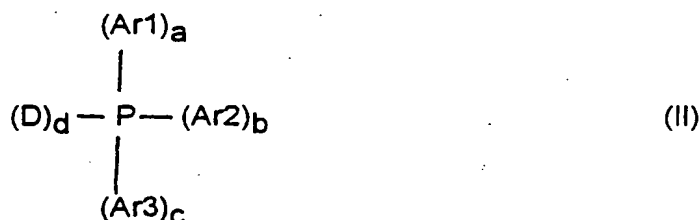
- n₁, n₂ et n₃ sont des nombres entiers de 0 à 3, l'un au moins étant également supérieur à 1.

20 Parmi ces phosphines, les plus particulièrement préférées sont les sels de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'ammonium, de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium, des mono(sulfophényl) diphenyl-phosphine, di(sulfophényl) phényl-phosphine et tri(sulfophényl)-phosphine dans les formules desquelles les groupements SO₃ sont de préférence en position méta.

On peut citer comme autres exemples de phosphines de formule (I) pouvant être
 25 mises en oeuvre dans le procédé de l'invention, les sels alcalins ou alcalino-terreux, les sels d'ammonium, les sels d'ammonium quaternaire des (sulfo-3 méthyl-4 phényl) di (méthyl-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-3 méthoxy-4 phényl) di(méthoxy-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-3 chloro-4 phényl) di(chloro-4 phényl)-phosphine ; di(sulfo-3 phényl) phényl-phosphine ; di(sulfo-4 phényl) phényl-phosphine ; di(sulfo-3 méthyl-4 phényl)
 30 (méthyl-4 phényl)-phosphine ; di(sulfo-3 méthoxy-4 phényl) (méthoxy-4 phényl) phosphine ; di(sulfo-3 chloro-4 phényl) (chloro-4 phényl) phosphine ; tri(sulfo-3 phényl)-phosphine ; tri(sulfo-4 phényl)-phosphine ; (tri(sulfo-3 méthyl-4 phényl)-phosphine ; tri(sulfo-3, méthoxy-4 phényl)-phosphine ; tri(sulfo-3 chloro-4 phényl)-phosphine ; (sulfo-2 méthyl-4 phényl) (sulfo-3, méthyl-4 phényl) (disulfo-3,5 méthyl-4 phényl)-
 35 phosphine ; (sulfo-3 phényl) (sulfo-3 chloro-4 phényl) (disulfo-3,5 chloro-4 phényl)-phosphine.

On peut bien évidemment utiliser un mélange de ces phosphines. En particulier, on peut utiliser un mélange de phosphines mono-, di- et tri-méta-sulfonées.

Des phosphines monodentate ou bidentate de formules générales (II) et (III) suivantes sont également convenables pour l'invention :



10 dans laquelle :

- Ar1 et Ar2, identiques ou différents, représentent des groupes aryle ou aryle comportant un ou plusieurs substituants tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène,

15 - groupe hydrophile comme :

-COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des acides arylcarboxyliques, des acides arylsulfoniques ou des acides arylphosphoniques sont solubles dans l'eau,

-N(R)₄ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH

- Ar3 représente un groupe aryle comportant un ou plusieurs substituants tels que :

- radical alkyle ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- atome d'halogène,

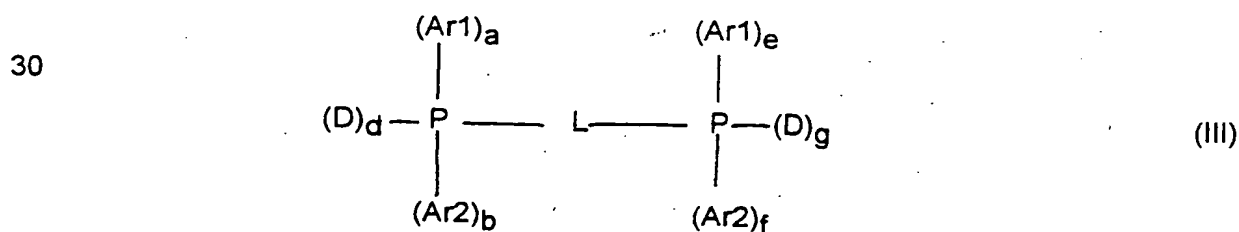
30 - groupe hydrophile comme :

-COOM, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des acides arylcarboxyliques ou des acides arylphosphoniques sont solubles dans l'eau,

-N(R)₄ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

-OH,

- 5 l'un au moins desdits substituants de Ar₃ étant un groupe hydrophile tel que défini précédemment,
- a représente 0 ou 1,
 - b représente 0 ou 1,
 - c représente un nombre entier de 0 à 3,
- 10 - D représente un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe alkyle ou cycloalkyle comportant un ou plusieurs substituants tels que :
- radical alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 - atome d'halogène,
 - groupe hydrophile comme :
- 15 -COOM, -SO₃M, -PO₃M, M représentant un reste cationique minéral ou organique choisi parmi le proton, les cations dérivés des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les cations ammonium -N(R)₄ dans la formule desquels les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les autres cations dérivés de métaux dont les sels des
- 20 acides arylcarboxyliques, des acides arylsulfoniques ou des acides phosphoniques sont solubles dans l'eau,
- N(R)₄ dans la formule duquel les symboles R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- 25 -OH
- d représente un nombre entier de 0 à 3,
 - la somme (a+b+c+d) est égale à 3



- 35 dans laquelle :
- Ar₁, Ar₂ et D ont les significations indiquées précédemment pour la formule (II),
 - a, b, e et f représentent chacun 0 ou 1,
 - d et g représentent chacun un nombre entier de 0 à 2,

- la somme (a+b+d) est égale à 2,

- la somme (e+f+g) est égale à 2,

- L représente un lien valentiel simple ou un radical hydrocarboné divalent tel qu'un radical alkylène, un radical cycloalkylène, un radical arylène, un radical dérivant d'un hétérocycle comportant un ou deux atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre dans le cycle, ces différents radicaux cycliques étant liés directement à l'un des atomes de phosphore ou aux deux atomes de phosphore ou étant lié à l'un des atomes de phosphore ou aux deux par l'intermédiaire d'un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les cycles éventuellement parties du radical divalent L pouvant comporter un ou plusieurs substituants tels que groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Par l'expression soluble dans l'eau, on entend un composé soluble à au moins 0,01 g par litre d'eau.

A titre d'exemples non limitatifs de phosphines de formule générale (II), on peut citer notamment la tris(hydroxyméthyl) phosphine, la tris(2-hydroxyéthyl) phosphine, la tris(3-hydroxypropyl) phosphine, la tris(2-carboxyméthyl) phosphine, le sel de sodium de la tris(3-carboxylatophényl) phosphine, la tris(3-carboxyéthyl) phosphine, l'iodure de la tris(4-triméthylammoniumphényl) phosphine, le sel de sodium de la tris(2-phosphonatoéthyl) phosphine, la bis(2-carboxyéthyl) phényl phosphine.

A titre d'exemples non limitatifs de phosphines de formule générale (III), on peut citer notamment le sel de sodium du 2,2'-bis[di(sulfonatophényl)phosphino]-1,1'-binaphtyl, le sel de sodium du 1,2-bis[di(sulfonatophényl)phosphinométhyl] cyclobutane (CBDTS), le 1,2-bis(dihydroxyméthyl-phosphino) éthane, le 1,3-bis(dihydroxyméthylphosphino) propane, le sel de sodium du 2,2'-bis[di(sulfonatophényl)phosphinométhyl]-1,1'-binaphtyl.

Certaines des phosphines hydrosolubles de formule (I) à (III) sont disponibles dans le commerce.

Pour la préparation des autres, on peut se référer aux procédés généraux ou particuliers de synthèse des phosphines décrits dans les ouvrages généraux comme HOUBEN-WEYL, Method der organischen Chemie, organische Phosphor Verbindungen, teil 1 (1963).

Enfin, pour la préparation des dérivés hydrosolubles non décrits, on peut à partir des phosphines ne comportant pas de substituants hydrosolubles définis précédemment, procéder à l'introduction d'un ou plusieurs de ces substituants hydrophiles. Ainsi les groupements sulfonates par exemple peuvent être introduits par la réaction de SO₃ dans l'acide sulfurique. Les groupes carboxylates, phosphonates, ammonium quaternaires peuvent de même être introduits en appliquant les méthodes chimiques connues pour ce type de synthèse.

Les composés organiques comportant au moins une liaison éthylénique qui peuvent être soumis à une hydrocyanation en présence d'un catalyseur préparé selon le procédé de l'invention, sont les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile, le pentène-4 nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

Les pentène-nitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2 butène-3 nitrile, le méthyl-2 butène-2 nitrile, le pentène-2 nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2 glutaronitrile, l'éthyl-2 succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène.

Lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentène-nitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2 butène-3 nitrile et de méthyl-2 butène-2 nitrile.

Le procédé de préparation d'une solution catalytique conforme à l'invention est, dans un mode de réalisation préféré, mis en oeuvre avant l'introduction de la solution catalytique dans la zone de réaction d'hydrocyanation d'un composé organique éthylénique insaturé.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en oeuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en oeuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution aqueuse contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que la phosphine hydrosoluble, le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyanner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Lorsque la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés par décantation, éventuellement suivie d'une extraction de la couche aqueuse à l'aide d'un solvant approprié, tel que par exemple les solvants non miscibles à l'eau cités précédemment.

La solution catalytique aqueuse peut alors être recyclée dans une nouvelle réaction d'hydrocyanation de composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique, après avoir été traitée éventuellement par un procédé de régénération.

Il est également possible d'utiliser le catalyseur en association avec un acide de Lewis.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments, dans la mesure où lesdits composés sont au moins partiellement solubles dans l'eau. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, de préférence chlorures et bromures, des sulfates, des carboxylates et des phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprasiu, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Il est également intéressant le cas échéant de stabiliser l'acide de Lewis en solution aqueuse par l'adjonction d'un halogénure de métal alcalin ou alcalino-terreux

comme le chlorure de lithium, le chlorure de sodium, le chlorure de calcium ou le chlorure de magnésium notamment. Le rapport molaire halogénure de métal alcalin ou alcalino-terreux/acide de Lewis varie de manière très large, par exemple de 0 à 100, le rapport particulier pouvant être ajusté selon la stabilité dans l'eau de l'acide de Lewis.

5 Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le chlorure stanneux stabilisé par le chlorure de lithium, le chlorure stanneux stabilisé par le chlorure de sodium, les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

10 Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la solution aqueuse de la phosphine hydrosoluble, de la quantité appropriée d'hydroxyde
15 de nickel, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur.

Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins une phosphine hydrosoluble et au moins un composé de nickel, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2 butène-3 nitrile en pentène-nitriles.
20

Le méthyl-2 butène-3 nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2 butène-3 nitrile en mélange avec du méthyl-2 butène-2 nitrile, du pentène-4 nitrile, du pentène-3 nitrile, du pentène-2 nitrile,
25 du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2 glutaronitrile, de l'éthyl-2 succinonitrile ou du valéronitrile.

Ainsi, il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'une solution aqueuse d'au moins une phosphine hydrosoluble d'au moins un composé de nickel,
30 plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

35 On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 120°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, la solution catalytique utilisée pour l'isomérisation peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la solution aqueuse d'une phosphine hydrosoluble, de la quantité appropriée de composé de nickel et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants. La quantité de composé de nickel, ainsi que la quantité de phosphine hydrosoluble sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation. Ce catalyseur peut également être préparé par le procédé de l'invention avant son introduction dans la zone de réaction.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans tiers-solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte, non miscible à l'eau, qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

En fin de réaction, il est très aisé de séparer le catalyseur des produits de la réaction d'isomérisation comme cela a été indiqué pour l'hydrocyanation et de le recycler le cas échéant dans l'une des réactions d'hydrocyanation décrites précédemment ou dans une nouvelle réaction d'isomérisation, après traitement de la phase aqueuse et/ou de la phase solide selon le procédé de l'invention par un cyanure d'hydrogène pour dissoudre ladite phase solide.

D'autres avantages et détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

EXEMPLE 1

Dans un erlemeyer de 1 litre muni d'un barreau aimanté, on charge 150 cm³ d'une solution aqueuse de chlorure de nickel à 1 mole/litre. Sous agitation à température ambiante, on coule 170 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 2 moles/litre sur une durée de 3 heures puis on maintient le mélange sous agitation pendant 1 heure. On laisse ensuite le système au repos le temps nécessaire pour qu

l'hydroxyde de nickel précipité se dépose et que la solution aqueuse surnageante devienne limpide. On procède alors au lavage du précipité d'hydroxyde de nickel.

Pour cela, on siphonne au maximum la phase aqueuse surnageante, on ajoute 200 ml d'eau distillée, on remet sous agitation 1 heure puis à nouveau au repos le temps

5 nécessaire à la décantation de la phase solide ; on renouvelle cette série d'opérations jusqu'à l'obtention d'une phase aqueuse surnageante de pH neutre. La phase solide est alors récupérée par filtration sur un fritté de porosité 4. Ladite filtration est menée de manière à obtenir l'hydroxyde de nickel sous forme d'une pâte que nous qualifierons par la suite d'hydroxyde de nickel fraîchement précipité et humide. Un dosage du Ni sur
10 3 prélèvements de cette pâte humide stockée dans un récipient fermé conduit un titre pondéral moyen de 25,2 % pds de Ni.

Dans un réacteur en verre de 150 cm³ purgé à l'argon et équipé d'une turbine auto-aspirante, on charge 57,5 g d'une solution de sel de sodium
15 de triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) à 30% pds dans l'eau. On dégaze cette solution. On introduit ensuite 1,445 g de l'hydroxyde de nickel fraîchement précipité et humide obtenu précédemment. Sous agitation (1200 tours/minute) et à température ambiante, on injecte en ciel de réacteur, avec un débit constant et sur une durée d'une heure, 0,640 ml d'acide cyanhydrique par l'intermédiaire d'une seringue thermostatée
20 à -10°C. Au cours de l'injection de l'HCN, la solution devient rapidement orangée puis au rouge. Après injection, le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 heures à 80°C, puis refroidi à température ambiante où il est maintenu 12 heures sous agitation. Après un balayage à l'argon du ciel du réacteur pendant environ 1 heure, on récupère une solution homogène, limpide et de coloration rouge foncé. Un dosage du Ni sur un
25 prélèvement filtré au moyen d'un filtre Millipore Millex-HV[®] (Hydrophilic PVDF 0.45 µm) fournit le résultat suivant : 106 mmol/kg.

La solution ainsi récupérée peut être utilisée comme solution catalytique après avoir été soumise à une étape de réduction électrochimique après addition de nickel à l'état d'oxydation (0).

EXEMPLE 2

Dans un réacteur en verre de 150 cm³ purgé à l'argon et équipé d'une turbine auto-aspirante, on charge 57,8 g d'une solution de sel de sodium
35 de triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) à 30% pds dans l'eau. On dégaze cette solution. On introduit ensuite, 606 mg d'un hydroxyde de nickel commercial (ALDRICH) contenant environ 61 % pds de Ni. Sous agitation (1200 tours/minute) et à température

ambiante, on injecte en ciel de réacteur, avec un débit constant et sur une durée d'une heure, 0,640 ml d'acide cyanhydrique par l'intermédiaire d'une seringue thermostatée à -10°C. Au cours de l'injection de l'HCN, la solution devient rapidement orangée puis au rouge. Après injection, le mélange est maintenu sous agitation pendant 3 heures à 5 80°C, puis refroidi à température ambiante où il est maintenu 12 heures sous agitation. Après un balayage à l'argon du ciel du réacteur pendant environ 1 heure, on récupère une solution homogène, limpide et de coloration rouge foncé. Un dosage du Ni sur un prélèvement filtré au moyen d'un filtre Millipore Millex-HV[®] (Hydrophilic PVDF 0.45 µm) fournit le résultat suivant : 103 mmol/kg.

10 La solution ainsi récupérée peut être utilisée comme solution catalytique après avoir été soumise à une étape de réduction électrochimique après addition de nickel à l'état d'oxydation (0).

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation de composé organique consistant en une solution aqueuse d'au moins une phosphine hydrosoluble et de nickel, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact une solution aqueuse
5 d'au moins une phosphine hydrosoluble et un hydroxyde de nickel, à ajouter dans le milieu du cyanure d'hydrogène ou un composé générateur de cyanure d'hydrogène, à maintenir le milieu sous agitation jusqu'à dissolution au moins partielle du nickel et à soumettre ledit milieu à une réduction d'au moins une partie de nickel de degré
10 d'oxydation supérieur à zéro, à l'état d'oxydation zéro.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est maintenue sous agitation à une température inférieure à 100°C, de préférence entre 20°C et 80°C.
15

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'avant l'étape de réduction du nickel, du nickel à l'état d'oxydation zéro est ajouté dans le milieu.

4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
20 quantité de cyanure d'hydrogène ajouté est au moins égale à la quantité stoechiométrique nécessaire pour transformer l'hydroxyde de nickel en cyanure de nickel.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de cyanure
25 d'hydrogène ajoutée est supérieure de 30 % à 200 % à la quantité stoechiométrique.

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
30 quantité de phosphine hydrosoluble exprimée en nombre de moles pour 1 mole de nickel est comprise entre 0,5 et 2000, de préférence entre 2 et 300.

7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
réduction du nickel est réalisée par traitement par l'hydrogène gazeux, réduction électrochimique ou réduction par des réducteurs minéraux ou organiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/03232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J27/26 B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 August 1977 (1977-08-12) cited in the application page 3, line 24 - line 29 page 4, line 15 - page 5, line 1; claims 1,11,12; examples 1,2	1-7
A	EP 0 715 890 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 June 1996 (1996-06-12) cited in the application abstract page 2, line 15 - line 35; examples 1-6	1-7
A	US 3 496 217 A (DRINKARD WILLIAM CHARLES JR ET AL) 17 February 1970 (1970-02-17) abstract column 3, line 69 - line 75	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2000

Date of mailing of the international search report

29/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. onal Application No

PCT/FR 99/03232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2338253 A	12-08-1977	BE 850301 A BR 7700171 A CA 1082736 A DE 2700904 A ES 454971 A GB 1542824 A IT 1083151 B JP 1170710 C JP 52116418 A JP 57061270 B NL 7700262 A,B, US 4087452 A	12-07-1977 06-09-1977 29-07-1980 14-07-1977 01-12-1978 28-03-1979 21-05-1985 17-10-1983 29-09-1977 23-12-1982 15-07-1977 02-05-1978
EP 0715890 A	12-06-1996	FR 2727637 A BR 9505666 A CA 2164470 A CN 1132115 A DE 69512357 D DE 69512357 T JP 2914487 B JP 8257418 A SG 35041 A US 5679237 A	07-06-1996 04-11-1997 07-06-1996 02-10-1996 28-10-1999 24-02-2000 28-06-1999 08-10-1996 01-02-1997 21-10-1997
US 3496217 A	17-02-1970	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/03232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/26 B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 August 1977 (1977-08-12) cited in the application page 3, line 24 - line 29 page 4, line 15 - page 5, line 1; claims 1,11,12; examples 1,2	1-7
A	EP 0 715 890 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 June 1996 (1996-06-12) cited in the application abstract page 2, line 15 - line 35; examples 1-6	1-7
A	US 3 496 217 A (DRINKARD WILLIAM CHARLES JR ET AL) 17 February 1970 (1970-02-17) abstract column 3, line 69 - line 75	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2000

Date of mailing of the international search report

29/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 99/03232

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J27/26 B01J31/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 août 1977 (1977-08-12) cité dans la demande page 3, ligne 24 - ligne 29 page 4, ligne 15 - page 5, ligne 1; revendications 1,11,12; exemples 1,2	1-7
A	EP 0 715 890 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 juin 1996 (1996-06-12) cité dans la demande abrégé page 2, ligne 15 - ligne 35; exemples 1-6	1-7
A	US 3 496 217 A (DRINKARD WILLIAM CHARLES JR ET AL) 17 février 1970 (1970-02-17) abrégé colonne 3, ligne 69 - ligne 75	1-7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un catalyseur d'hydrocyanation de composé organique consistant en une solution aqueuse d'au moins une phosphine hydrosoluble et de nickel, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact, en absence du composé organique à hydrocyaner, une solution aqueuse d'au moins une phosphine hydrosoluble et un hydroxyde de nickel, à ajouter dans le milieu du cyanure d'hydrogène ou un composé générateur de cyanure d'hydrogène, à maintenir le milieu sous agitation jusqu'à dissolution au moins partielle du nickel et à soumettre ledit milieu à une réduction d'au moins une partie de nickel de degré d'oxydation supérieur à zéro, à l'état d'oxydation zéro.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est maintenue sous agitation à une température inférieure à 100°C, de préférence entre 20°C et 80°C.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'avant l'étape de réduction du nickel, du nickel à l'état d'oxydation zéro est ajouté dans le milieu.

4 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de cyanure d'hydrogène ajouté est au moins égale à la quantité stoechiométrique nécessaire pour transformer l'hydroxyde de nickel en cyanure de nickel.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de cyanure d'hydrogène ajoutée est supérieure de 30 % à 200 % à la quantité stoechiométrique.

6 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de phosphine hydrosoluble exprimée en nombre de moles pour 1 mole de nickel est comprise entre 0,5 et 2000, de préférence entre 2 et 300.

7 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réduction du nickel est réalisée par traitement par l'hydrogène gazeux, réduction électrochimique ou réduction par des réducteurs minéraux ou organiques.